



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 04 199 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 04 199.3
㉑ Anmeldetag: 10. 2. 94
㉒ Offenlegungstag: 17. 8. 95

㉓ Int. Cl.⁸:
C 11 D 1/825
// (C11D 1/66,1:72,
3:20,3:22,1:14,1:22,
1:28,1:29,1:04,3:04,
3:43,3:37,3:50)C11D
17/00

DE 44 04 199 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Kiewert, Eva, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Menke,
Ronald, 40822 Mettmann, DE; Middelhauve, Birgit,
Dr., 40789 Monheim, DE

㉖ Reinigungsmittel für harte Oberflächen

㉗ Die Erfindung betrifft saure Reinigungsmittel für harte Oberflächen (pH 3,0 bis 6,5), die ein C₈-C₁₁-Alkylglycosid und einen C₈-C₁₂-Alkylpropoxyethoxyether (PO: 0,5-3; EO: 4-12) enthalten.

DE 44 04 199 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Als solche sind alle im Haushalt- und Gewerbesektor auftretenden, nicht textilen Oberflächen, ausgenommen Geschirr, zu verstehen.

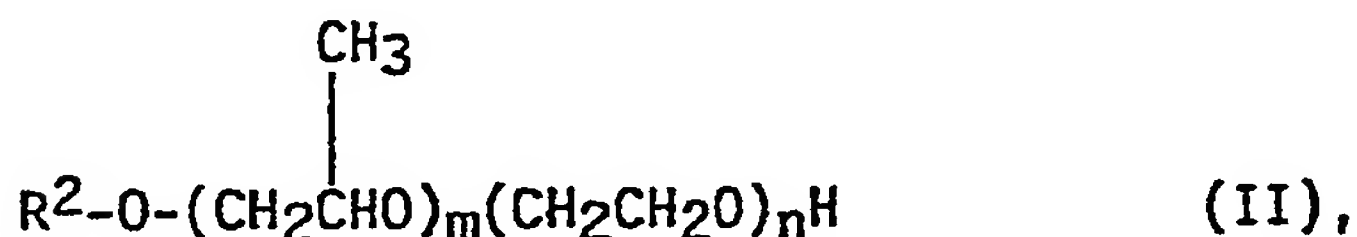
Für diese Art von Reinigungsmitteln hat sich der Begriff Allzweckreiniger eingebürgert. Allzweckreiniger sind seit langem bekannt. Es handelt sich dabei im wesentlichen um wäßrige Tensidlösungen unterschiedlichster Art mit oder ohne Zusatz an Buildern sowie mit oder ohne Zusatz an wasserlöslichen Lösungsmitteln oder Lösungsvermittlern. Der Verbraucher stellt an solche Allzweckreiniger die Anforderung, gegenüber allen Arten von im Haushalt auftretenden Verschmutzungen wirksam zu sein. Konventionelle schwach alkalische oder neutrale Allzweckreiniger erfüllen diese Anforderung in Bezug auf ölige, fettige und staubige Verschmutzungen weitestgehend. Darüber hinaus erwartet aber der Verbraucher auch, daß die vor allem im Badezimmer-, aber auch im Küchenbereich auftretenden kalkhaltigen Verunreinigungen leicht entfernbar sind; um diesem Bedürfnis nachzukommen, bietet sich die Herstellung saurer Allzweckreiniger an. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß die Bereitstellung saurer Allzweckreiniger nicht in trivialer Weise durch Ansäuern herkömmlicher Allzweckreiniger erfolgen kann, da in diesem Fall oft Probleme hinsichtlich Konfektionierbarkeit, Kältestabilität und/oder Lagerstabilität, insbesondere im Hinblick auf evtl. enthaltene Parfümöle, auftreten. Oftmals ist darüber hinaus eine nicht unbeträchtliche Menge an Hydrotropen notwendig, um alle Bestandteile zu lösen. Wünschenswert wäre es jedoch, auf Hydrotrope zu verzichten, da sie im allgemeinen nichts zur Reinigungsleistung beitragen.

So offenbart die internationale Patentanmeldung WO86/2943 saure Reinigungsmittel, die Aniontenside und — zwecks Einstellung der Viskosität — Monoglycoside enthalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, saure, gut konfektionierbare, kälte- und lagerstabile Reinigungsmittel mit guter Reinigungskraft für harte Oberflächen, sogenannte Allzweckreiniger, bereitzustellen, die das o.g. Anforderungsprofil auch ohne den Einsatz von Hydrotropen zeigen. Die Aufgabe wurde gelöst durch Kombination eines C₆—C₁₁-Alkylglycosids mit einem spezifischen Fettalkoholether.

Gegenstand der Erfindung sind wasserhaltige Reinigungsmittel mit einem pH-Wert von 3,0 bis 6,5, vorzugsweise 3,5 bis 5,5, enthaltend

- 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Alkylglycosids der Formel I, R¹—O—[G]_x, wobei R¹ eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 6 bis 11 C-Atomen, vorzugsweise 8 bis 10 C-Atomen, G einen Glycoserest, vorzugsweise einen Glucose- oder Xyloserest bedeutet, und x für Zahlen von 1 bis 10, vorzugsweise von 1,1 bis 3,0 steht,
- 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Fettalkoholethers der Formel II,



wobei R² einen Alkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, m eine Zahl von 0,5 bis 3,0 und n eine Zahl von 4,0 bis 12,0 bedeuten.

Insbesondere stehen in der Formel (II) m für eine Zahl von 1,0 bis 2,0 und n für eine Zahl von 6,0 bis 11,0.

Alkylglycoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen. Die Alkylglycoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Glucose und Xylose ableiten. Die bevorzugten Alkylglycoside sind somit Alkylglucoside und -xyloside.

Die Indexzahl x in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglycosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte x = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglycosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglycoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglycoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 2,0 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt.

Der Alkylrest R¹ kann sich von primären Alkoholen mit 6 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol bzw. Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern bzw. im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkylglucoside und Alkylxyloside der Kettenlänge C₈—C₁₀ (DP = 1,1 bis 3), deren Fettalkohol-Anteil als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈—C₁₈-Kokosfettalkohol anfällt und mit einem Anteil von weniger als 15, vorzugsweise weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein kann.

Bei den Fettalkoholethern handelt es sich gemäß Formel (II) um Anlagerungsprodukte von Propylenoxid und Ethylenoxid an primäre Alkohole mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, also z. B. an Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol oder an einen C₈—C₁₀-Vorlauf-Fettalkohol.

Die Zahlen m und n in der Formel (II) sind mittlere Propoxylierungs- bzw. Ethoxylierungsgrade und können

als analytisch zu ermittelnde Größen auch gebrochene Zahlenwerte annehmen. Der mittlere Propoxylierungsgrad m beträgt 0,5 bis 3,0, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 und insbesondere 1,1 bis 1,5; der mittlere Ethoxylierungsgrad n beträgt 4,0 bis 12,0, vorzugsweise 7,0 bis 11,0 und insbesondere 8,0 bis 10,0. Vorzugsweise erfolgt zunächst die Propoxylierung des C_6-C_{10} -Alkohols und anschließend die Ethoxylierung, d. h. die Ethylenglykoleinheiten befinden sich vorzugsweise am Ende des Moleküls.

Die Herstellung dieser Substanzen und ihre Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln ist bereits in der deutschen Offenlegungsschrift DE 36 43 895 beschrieben worden.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können fakultativ zusätzlich weitere nichtionische Tenside in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten, z. B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucanide, und die herkömmlichen Ethoxylate von Fettalkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung mit Ethylenoxid hergestellt werden. Bevorzugt sind die Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel als zusätzliche Tensidkomponente übliche Aniontenside in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Geeignete Aniontenside sind z. B. Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Sulfofettsäuredisalze, Sulfofettsäurealkylestersalze, Alkansulfonate, Isethionate, Tauride, Sarcosinate, Ethercarboxylate und/oder Alkylbenzolsulfonate mit linearen C_9 - bis C_{15} -Alkylgruppen am Benzolkern. Zu den brauchbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören insbesondere primäre Alkylsulfate mit vorzugsweise linearen Alkylresten mit 10 bis 20 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- bzw. Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation besitzen; besonders geeignet sind die Derivate der linearen Alkohole mit insbesondere 8 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Sulfatierungsprodukte primärer Fettalkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Die Alkylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- bzw. Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden.

Außerdem können die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate, als Aniontensidkomponente eingesetzt werden. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 20, Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül.

Zu den geeigneten Aniontensiden des Sulfonat-Typs gehören auch die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die von diesen ableitbaren Sulfofettsäuredisalze. Bei den einsetzbaren Alkansulfonaten handelt es sich um Substanzen, die durch Sulfoxidation von Kohlenwasserstoffen, welche vorzugsweise 10 bis 20 C-Atome enthalten, gewonnen werden. Dabei entstehen in der Regel Produkte mit statistischer Verteilung der Sulfonsäure-Substituenten, die gewünschtenfalls in bekannter Weise getrennt werden können. Als Kationen kommen in allen Fällen der genannten Aniontenside insbesondere solche aus der Gruppe der Alkaliionen und Ammonium- oder Alkyl- bzw. Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumionen in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel lösen die gestellte Aufgabe aber auch ohne die fakultativ enthaltenen Aniontenside, auf deren Einsatz daher bei Bedarf auch verzichtet werden kann.

Zur Einstellung des erfindungsgemäßen pH-Wertes von 3,0 bis 6,5, vorzugsweise 3,5 bis 5,5 und insbesondere 4,0 bis 4,5 kann im Prinzip eine Mischung einer jeden organischen oder anorganischen Säure mit ihrem jeweiligen Salz verwendet werden, z. B. Phosphorsäure, phosphorige Säure, Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure; vorzugsweise wird jedoch eine Mono-, Di- oder Tricarbonsäure mit 2 bis 6 C-Atomen verwendet. Bevorzugt sind Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, insbesondere aber Zitronensäure. Die Mischung aus Säure und Salz ist dabei in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten, je nachdem, welcher im erfindungsgemäßen Bereich liegende pH-Wert nun letztendlich gewünscht ist. Als Salze sind z. B. Ammonium- und C_2-C_4 -Mono- und Dialkanolammoniumsalze zu nennen, bevorzugt sind jedoch die Alkalimetallsalze. Eine Mischung aus Säure und entsprechendem Alkalimetallsalz erhält man im einfachsten Falle, indem man die Säure vorlegt, und mit einem Alkalimetallhydroxid, z. B. NaOH, teilweise neutralisiert.

Selbstverständlich können auch Kombinationen von verschiedenen Säuren mit ihren jeweiligen Salzen eingesetzt werden.

Der pH-Wert bei einer Anwendungskonzentration von 10 g Reinigungsmittel pro 1 l Lösung liegt normalerweise bei 4,0 bis 6,0. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel stellen im allgemeinen wäßrige Zubereitungen dar, zusätzlich können jedoch wassermischbare organische Lösungsmittel eingesetzt werden, z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol sowie deren Gemische.

Weitere üblicherweise in Reinigungsmitteln enthaltene Zusatzstoffe sind Viskositätsregler, z. B. synthetische Polymere wie z. B. Homo- und Copolymere der Acrylsäure, Polyethylenglykol, biosynthetische Polymere wie z. B. Xanthan-Gum; Konservierungsmittel, z. B. Glutaraldehyd; Farbstoffe, Trübungsmittel und Parfümöle.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel kann durch einfaches Vermischen der Einzelkomponenten, die als solche oder gegebenenfalls in wäßriger Lösung vorliegen können, erfolgen.

Hinsichtlich der nicht zwingend, aber üblicherweise in Reinigungsmitteln doch enthaltenen Parfümölen zeigt

sich, daß die erfindungsgemäße Tensidkombination aus Alkylglycosiden der Formel I und Fettalkoholethern der Formel II eine deutliche Verbesserung der Einarbeitung von Parfümölen bewirkt; d. h. die Parfümöle sind besser einarbeitbar und führen auch zu besser lagerstabilen Formulierungen als dies bei konventionellen Reinigungsmitteln der Fall ist.

- 5 Auch die in konventionellen Reinigungsmitteln verwendeten Hydrotrope, z. B. kurzkettige (C_2-C_6)-Alkohole, z. B. Butylenglykol; Cumolsulfonat und Butylglucosid, können den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln gegebenenfalls zugesetzt werden; die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel lösen die gestellten Aufgaben aber auch ohne Hydrotrope.

- 10 Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich besonders zum Reinigen von harten Oberflächen wie z. B. Emaille, Glas, PVC, Linoleum oder Keramik-Fliesen, insbesondere im Bad- oder Küchenbereich, wo kalkhaltige Verunreinigungen anzutreffen sind. Säureempfindliche Materialien wie z. B. Marmor, sollten jedoch nicht mit den erfindungsgemäßen Mitteln gereinigt werden.

Beispiele

15 Durch Mischen der Komponenten wurden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen E1 und E2 und die nicht erfindungsgemäßen Vergleichs-Zusammensetzungen V1 bis V4 hergestellt (Angaben in Gew.-%).

	E1	E2	V1	V2	V3	V4
20 C ₈ -C ₁₀ -APG	3,5	3,5	-	-	3,5	3,5
25 C ₁₂ -C ₁₆ -APG	-	-	3,5	3,5	-	-
30 C ₈ -C ₁₀ -FA x 1,2 PO x 6 EO	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-
35 C ₁₂ -14-FA x 7 EO	-	-	-	-	1,5	1,5
Zitronensäure (wasserfrei)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
40 NaOH zur Einstellung auf pH:	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
45 Ethanol (Hydrotrop)	-	1,0	-	1,0	-	1,0
Xanthan Gum	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
50 Parfümöl	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
55 Rest Wasser						
Aussehen des Produkts bei Raumtemperatur	klar	klar	trüb	trüb	klar	klar
60 Aussehen des Produkts nach Lagerung bei 40°C / 1 Woche	klar	klar			trüb	trüb
65						

C₈-C₁₀-APG: C₈-C₁₀-Alkyl-1,6-glucosid (DP = 1,6)

C₁₂—C₁₆-APG: C₁₂—C₁₆-Alkyl-1,4-glucosid (DP = 1,4)

FA: Fettalkohol

PO: Propylenoxid

EO: Ethylenoxid

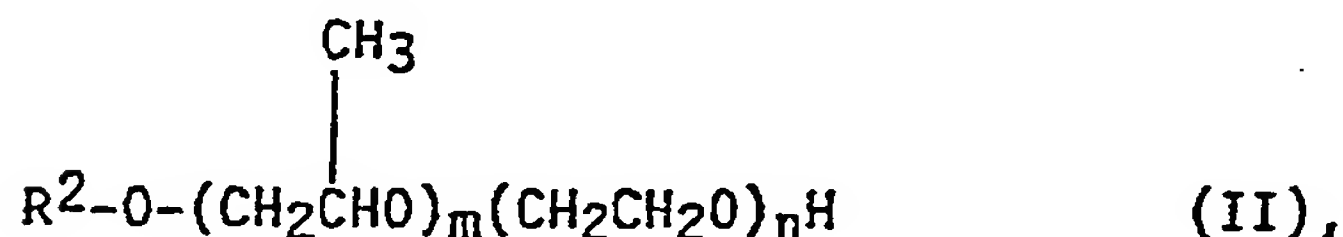
C₈—C₁₀-FA × 1,2 PO × 6 EO: C₈—C₁₀-Fettalkohol, der zunächst 1,2fach propoxyliert und dann 6fach ethoxyliert wurde. 5

Die Beispiele gemäß Erfindung ergeben sowohl mit als auch ohne Hydrotrop klare Produkte, die auch nach Lagerung bei 40°C und anschließender Abkühlung auf normale Umgebungstemperatur (20—25°C) klar bleiben.

Dagegen sind die Vergleichsbeispiele V1 und V2 bereits nach Herstellung trübe Produkte. Die Vergleichsbeispiele V3 und V4 sind unmittelbar nach Herstellung klar, trüben aber nach Lagerung ein. 10

Patentansprüche

1. Wasserhaltiges Reinigungsmittel mit einem pH-Wert von 3,0 bis 6,5, vorzugsweise 3,5 bis 5,5, enthaltend 15
 - 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Alkylglycosids der Formel I, 20
 - R¹—O—[G]_x, wobei R¹ eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 6 bis 11 C-Atomen, vorzugsweise 8 bis 10 C-Atomen, G einen Glycoserest, vorzugsweise einen Glucose- oder Xyloserest bedeutet, und x für Zahlen von 1 bis 10, vorzugsweise von 1,1 bis 3,0 steht,
 - 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Fettalkoholethers der Formel II,



wobei R² einen Alkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, m eine Zahl von 0,5 bis 3,0 und n eine Zahl von 4,0 bis 12,0 bedeuten. 30

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (II) m für eine Zahl von 1,0 bis 2,0 und n für eine Zahl von 6,0 bis 11,0 steht.

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert von 3,0 bis 6,5, vorzugsweise 3,5 bis 5,5, mit Hilfe einer Mischung von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, einer organischen Mono-, Di- oder Tricarbonsäure mit 2-6 C-Atomen und deren Alkalimetallsalz eingestellt wird. 35

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Mono-, Di- oder Tricarbonsäure mit 2 bis 6 C-Atomen ausgewählt ist aus der Gruppe Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Glutarsäure. 40

5. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Mono-, Di- oder Tricarbonsäure mit 2 bis 6 C-Atomen Zitronensäure ist. 45

45

50

55

60






65

- Leerseite -

Acidic hard surface cleaning formulations comprising APG and propoxylated-ethoxylated fatty alcohol ether

Patent number: DE4404199
Publication date: 1995-08-17
Inventor: MIDDELHAUVE BIRGIT DR (DE); KIEWERT EVA DR (DE); MENKE RONALD (DE)
Applicant: HENKEL KGAA (DE)
Classification:
- **international:** C11D1/825; C11D17/00
- **european:** C11D1/825; C11D3/02A; C11D1/825B; C11D3/20E1; C11D3/20E3; C11D3/20E5
Application number: DE19944404199 19940210
Priority number(s): DE19944404199 19940210

Also published as:

 WO9521905 (A1)
 EP0743975 (A1)
 US5780416 (A1)
 EP0743975 (B1)
 PL176662B (B1)

Abstract of DE4404199

Acid cleaning agents for hard surfaces (pH 3.0 to 6.5) contain a C8-C11 alkylglycoside and a C6-C12-alkylpropoxyethoxyether (PO from 0.5 to 3; EO from 4 to 12).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide